(3).

XP-002215844

AN - 1985-112790 [25]

A - [001] 014 02& 038 05- 080 143 144 151 153 155 163 164 220 221 222 225 239 319 331 344 398 400 476 506 51& 512 516 523 53& 532 533 535 541 542 546 55& 551 56& 560 566 567 57& 570 573 58& 59& 604 608 721

AP - JP19830161089 19830901; JP19830161089 19830901; [Based on J60053532]

CPY - MITU

DC - A23

FS - CPI

IC - C08G63/18; C08G63/68; C08G63/688; C08G63/82

KS - 0004 0016 0029 0203 0226 1291 1373 1375 1377 1385 1458 2148 2150 2163 2545 2548 2559 2595 2600 2604 2628 2632 2635 2667 3079 3081 3083 3085 3087 3197 3251

MC - A05-E03

PA - (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

PN - JP60053532 A 19850327 DW198519 007pp

- JP5008214B B 19930201 DW199308 C08G63/688 010pp

PR - JP19830161089 19830901

XA - C1985-048682

XIC - C08G-063/18; C08G-063/68; C08G-063/688; C08G-063/82

- AB J60053532 Aromatic polyesters having reduced viscosity determined at 30 deg. C in phenol-tetrachloroethane (wt. ratio 1:1) mixt. at concn. of 1.0 g/dl) of above 0.4 dl/g and comprising (A) structural unit of formula I and (B) structural unit of formula II in a molar ratio of (A)/(B) of 95:5-5:95. (where A is an alkylene, alkylidene, oxygen atom, sulphur atom, carbonyl gp.; R1-R16: H, alkoxy or hydrocarbon gps.).
 - These polyesters are produced pref. from organic solvent soln. of isophthalic acid dihalide and alkali aq. soln. comprising bisphenols of formula III and pcds. of formula IV, by interfacial polycondensation, (where Y is A of formula I; R17-R32:R1-R16 are as for formulae I and II). A pref. bisphenol of formula III is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane. A pref. cpd. of formula IV is bis (4-hydroxyphenyl) sulphone.
 - USE/ADVANTAGE These polyesters have excellent mechanical properties
 e.g. tensile strength, bending strength, tensile elasticity, heat
 resistance, thermal decomposition initiation temp., electric
 properties, dimensional stability, low hygroscopic rate and water
 absorption rate and are transparent. They are used as moulding
 materials.
- IW AROMATIC POLYESTER PREPARATION INTERFACE POLYCONDENSATION ISOPHTHALIC ACID DI HALIDE BISPHENOL DERIVATIVE SULPHONE DERIVATIVE
- IKW AROMATIC POLYESTER PREPARATION INTERFACE POLYCONDENSATION ISOPHTHALIC ACID DI HALIDE BISPHENOL DERIVATIVE SULPHONE DERIVATIVE

NC - 001

OPD - 1983-09-01

ORD - 1985-03-27

PAW - (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

TI - Aromatic polyester prepn. - by interfacial polycondensation of isophthalic acid di:halide, bisphenol deriv. and sulphone deriv.

⑩日本国特許庁(JP)

10 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-53532

@Int Cl 4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985) 3月27日

C 08 G 63/68 63/18 // C 08 G 63/38

105

6537-4 J 6537-4 J 6537-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

❷発明の名称

芳香族ポリエステル

②特 願 昭58-161089

御出 願 昭58(1983)9月1日

⑫発 明 者 沢

清

厚

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合

研究所内

伊発

横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合

研究所内

⑪出 願 人 三菱化成工業株式会社 砂代 理 弁理士 長谷川

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

外1名

発明の名称

芳香族ポリエステル

- 特許薪求の範囲
 - (1) 一般式〔1〕で表わされる構造単位

(弐中:Aはアルキレン茎、アルキリデン法、 散素原子、硫黄原子、カルボニル基を示し、 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、⇒ L U R⁶ 社 水 索原子、 アルコキシ葢または嵌化水岩遊を示

および一般式 [1] で表わされる構造単位

(式中、 R⁰、 R¹⁰、 R¹¹、 R¹²、 R¹⁴、 R¹⁵ およ びRIIは水素原子、アルコキシ悲または災化水 繁基を示す。)

からなり構造単位[1]:構造単位[1]はモル 比でタゞ:ゞないしょ:95の割合であり、 フエノール:テトラクロルエタン= / :/ (重量比) の温合液中 1.0 g/dd で 3 0 で で 砌定した登元粘度 78p/c が 0.4 dl/9 以上で ある芳香族ポリエステル

- (2) 一般式[1] において A がアルキレンまたは アルキリデンである特許顕求の範囲第/項記 故の芳香族ポリエステル
- (3) 一般式[1] において R¹、 R²、 R³、 R⁴、 R⁵、 R⁶、 R⁷、および R⁶が 水 梁 原子 である 特許 請求 の範囲第1項記載の芳香族ポリエステル
- (4). 一般式[『] において R⁸、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、 R14、R15 およびR18 が水浆原子である特許翻 求の範囲第1項記載の芳香族ポリエステル 発明の詳細な説明
- 本発明は、芳香族ポリエステルに関する。 テレフタル酸ジクロリドとイソフタル酸ジク ロリドの混合物の有機溶剤溶液とビスフェノー

ル A の ア ル カ リ 水 俗 液 を 混合 し て 界 面 爪 合 法 に よ り 芳 香 族 ボ リ エ ス テ ル を 製 迎 す る 方 法 は 古 く か ら 周 知 で あ る が 耐 熱 性 と い う 点 か ら 必 ず し も 好 ま し く は な い 。

一方ピスフエノール B (4,4' - ジヒドロキッジフエニルスルホン)の アルカリ企派塩と 4,4' - ジクロロジフエニルスルホンとを反応させて製造されるポリエーテルスルホンは耐熱性がすぐれているがコストが高い。

本発明者好はそのような点を鑑み、銀症検討を行なつた結果、耐熱性の高い芳香族ポリエステルを工業的有利に製造する方法を見出した。 すなわち本発明の受旨は下配の式 [1] および

(式中、Aはアルキレン茲、アルキリデン茲、 酸素原子、原質原子、カルポニル茲を示し、R¹、 R²、 R⁸、 R⁴、 R⁸、 R⁸、 R⁷ をよび R⁸ は水器原子、 アルコキシ茲または炭化水泵茲を示す。) および

(式中、R¹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁴、R¹⁶ および R¹⁶ は水絮原子、アルコキシ遊または炭化水梨 落を示す。)

からなり構造単位[1]:構造単位[8] はモル比で95:5ないし、5:95の割合であり、フェノール:テトラクロルエタンコ 1:1 の混合液中1.0 9/dl で30である大きであるが中1.0 9/dl で30であるがりになるがまった。このように酸の分からなるボリエステルに存する。このように酸の分からなるボリエステルに存する。ことは難かしないないまなは非面 重縮合において ないない はいるが我々は非面 重縮合において ないまり 自根とする 正合 にない マーを得ることが可能になった。

本発明をさらに詳細に説明するに本発明の芳

香族ボリエステルは前示の式 [1] および [1] において A としては T ルキレン茲、 T ルキリデン 基が好ましく、 R¹ ~ R² および R³ ~ R¹が水 X 原子である場合が好ましく A としては イソブロビリデン 基が特に好ましい。他の例としては式 [1] および [1] の構造単位が 後記のビスフェノール 別から誘導されるものが挙げられる。

出来るので昇面重縮合を用いるのが得策である。 しかして、本発明の芳香族ポリエステルはイ ソフタル酸ジハライトの有機将剤溶液と 一般式 [m]

(式中、Yはアルキレン茲、アルキリデン茲、 酸名以子、配質原子、またはカルボニル茲を示 し、R¹⁷~R²⁴ は水泵原子、アルコキン基または 炭化水泵蒸を示す。)で扱わされるビスフエノ ール類と

一 於式 [N]

(式中、R²² ~R²² は水素原子、アルコキシ茲ま ・たは炭化水素器を示す。)

とからなるアルカリ水裕液とより昇遊出磁合す

ることにより好遊に製造される。

本発明方法において用いられるビスフェノール類は、前示一般式 [四] で扱わされるものとしては、Yとしてアルキレン基またはアルキリデン基が好さしい。その具体例としては 2,2 - ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブロパン、2,2

- ビス(4-ヒドロキシー3.3 ージメチルフェ ニル) ブロバン、ピス(4-ヒドロキシフェニ ル) エーテル、ピス (4 ーヒドロキショーメチ ルフェニル)エーテル、 2,2 ーピス (4-ヒド ロキシーミーメチルフエニル)ブロバン、ビス (4 - ヒドロキシフエニル) - メタン、ビス (4 -ヒドロキシー3,5 ージメチルフエニル) ーメタン、 1,2 ビス (4 ーヒトロキショーエチ ルフエニル) プロパン、 2,2 ビス (4 ーヒドロ キショーメトキシフエニル) ブロバン、 4,2 ビ ス(4-ヒドロキショ」、シメドキシフエニル) プロバン、 4,4' - ジヒドロキシジフエニルビス (4-ヒドロキシフエニル) -ケトン、ビス (4 -ヒドロキシー3.3 -ジメチルフエニル) ーケトン、ビス(4-ヒドロキシフエニル)ス ルフイド等が挙げられ、これらは単独もしくは **弘合物として使用してもよいがコストの点から** 2,2 - ビス(4 - ヒドロキンフェニル)プロバ ンが最も好ましい。また、一般式[N]で表わさ れるものの具体例としてはピス(4~ヒドロキ

ンフエニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキショーメテルフエニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキショ・ジメチルフエニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキショーエチル)スルホン、ビス(4ーヒドロキショーメトキシフエニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキショージが切られるがこれない。またコストの点からビス(4ーヒドロキシフエニル)スルホンが最も好ましい。

これらの一般式 [II] および [N] で扱わされる ビスフェノール類は混合して反応に供してもよ いし、あるいは別々に反応に供してもよいが、 アルカリ水密被として反応に供せられる。また 通常 / ~ / 」 政気がのアルカリ水溶液として いられる。アルカリとしては NaOH、KOH、LHOH、 K2CO3、Na2CO3 等をビスフェノール類の2倍モ ル以上混合すればよい。一般式 [II] および [N] で表わされるビスフェノールのモル比は特に制 限はないが [II]: [N] = 9 s : s ないしs:9s で炙施される。

界面重ね合は上述した様にイソフォル酸ジハ ライドの有機宿剤溶液と一般式(M)および (N) て安わされるピスフェノール類のアルカリ水浴 液との接触により生起するが、これらの探触は 敵クロリド俗彼にピスフェノール類のアルカリ 水稻液を酢加してもよく、その逆でも、更には 両者の同時供拾でもよく、又は反応形式は回分 式でもよく、連税式でもよいが、両相は相互に 相応性がないため、槙力均一に分散することが 必役で、国分式の場合にはホモミキサーを使用 するかファダドラー型、ターピン型、平板型、 スクリユー型羽根を有する投排槽を用いて行な われるがファウドラー型、およびメービン型が 特に好きしい。また必要に応じ、ジャマ板をも うけることにより、提拌を強化することが好ま しいことはいうまでもたい。

連続式の場合にはパイプラインミキサーを使用することが好ましい。反応温度は50で以下好ましくは5~40でで5分~8時間の範囲で

行なわれる。

さた豆合反応に疑して放鉄として知三級アミン、部4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩等の界面4面合の放鉄として用いられるものはいずれも使用可能であるが日頃とする。 直合度のボリマーを得るためには、放然として下記一段式 (V) ~ C(V)から遅ばれる少なくとも一種の化合物を用いることが好ましい。

(式中、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、および R³⁷ は水 米 原子 または アルキル 基 で あり、 R³³、R³⁴、R³⁸、R³⁶、 および R³⁷ の うち少 なくとも / ケは アルキル 挑で あり、 R³⁶ R³⁸ および R⁴⁰ は 炭 栄 数 / 2 以 下のアルキル 逃で あり、 ズ は水 後 逃 また は ハロ ゲン 原子 で ある) で 表わされる 化 合 物

一般式 [VI]

(式中、R⁵⁴ R⁶⁵ R⁶⁶ R⁶⁷ および R⁵⁰ は水深原子 またはアルキル若であり、R⁵⁶ はアルキル花、ア リール若またはアラルキル花であり、X² はハロ ゲン原子または水餃若である)で扱わされる化 合物

一般式[X]

(式中、R⁶⁰、E¹、R⁶²、R⁶³ および R⁶⁴ は水米原子 またはアルキル岩であり、R⁶⁸ はアルキル光、ア リール芯またはアラルキル岩であり、P² はハロ ゲン原子または水散基である)で訳わされる化 合物

一般实(X)

(武中、R⁶⁶、R⁶⁶、R⁶⁶、R⁶⁶"は炭系収3~30の

(式中、 R⁴¹、 R⁴²、 R⁴³ および R⁴⁴ 仕水 祭原子また はアルギル基であり、 R⁴³、 R⁴⁶、 R⁴⁶、 R⁴⁸ か よび R⁵⁰ はアルキル基でありどは水阪港または ハログン原子である)で祭わされる化合物

一般式 [VI]

(式中、R⁵¹ は炭系数 3 ~ 1 2 の アルキル塩であり、R⁵² および R⁵³ は炭系数 1 ~ 1 2 の アルキル 基であり、但し、R⁶¹、R⁵² および R⁵³ の炭紫 致の 和は 2 ~ 3 6 であり、 2¹ は水取塩またはハロゲン原子である)で殺わされる化合物

一般式(Yii)

一般式(X)

(式中、R⁶⁷はTルキル装、ペンジル指またはフェニル港であり、X⁸は水製売またはハログン原子である。)で扱わされる化合物

— 股式 (Xi)

(式中、R⁶⁴ はアルキル悲、ペンジル悲またはフェニル若であり、X⁴ は水殷若またはハロゲン原子である。)で表わされる化合物

一般式(細)

$$\begin{bmatrix} R^{08} - C & & & & \\ & 1 & & & \\ & N - CH_2 & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$$

一般式(XIV)

$$\begin{bmatrix}
(OH_2) \text{mOH} \\
R^{71} \longrightarrow N \longrightarrow R^{72} \\
\downarrow \\
(CH_2) \text{pOH}
\end{bmatrix}$$

$$\bigoplus_{X^6} \longrightarrow \cdots \cdots (XN)$$

(式中、 R^{TI} および R^{TI} はアルキル选、 ベンジル 落、 皿および p は / ~ よの 欧、X^M は 水 欣 務 ま た はハ ロ ゲン 版子である。) で 袋わ される 化 合 物

五合の際使用する触媒の登は生取ポリマー(/ 0 0 多反応するとして) / 0 0 別批部に対して 0.0 0 / ~ 2 0 風景部であり、好ましくは 0.0 0 5 ~ 5 取扱部である。

また过会は批拌楷中、加圧で行なつてもよい。

通常ータで~ゞ々での温度範囲から退ばれる。

本発明で存た芳香族ポリエステルは多くの利点を有している。すなわち引張り強度、曲げ強度、引張り弾性率、曲げ弾性率などの根域的性質、耐熱性、熱分解開始温度、恒気的性質、寸法安定性に優れ、吸湿・吸水率が低く、透明であり、反形材料およびフィルムとして有用である。

以下、本発明を異施例によりさらに詳細に説

明する。 奥施例 /

ファウドラー型振抖異、じやま板を発偏した 反応棺に水300mを入れ、ハイドロサルファ イトナトリウム 0.0268、水酸化ナトリウム 1.0089 を招解させる。このナルカリ水溶液に ビス(4-ヒドロキシフエニル)スルホン 3.009 (0.0/2 モル)を加え存然させる。別 に水100mlにハイドロサルファイトナトリウ ム 0.0409、 水酸化ナトリウム 1.5/29、 2,2 - ビス(4-ヒドロキシフニニル)プロバン 4.118(0.018モル)を쯈僻させた宿被と、 塩化メチレン200畝にイソフタル酸クロリド よ.979を俗解させた俗散を調製する。上記ビ ス(4-ヒドロキシフエニル)スルホンアルカ り水沼液にペンジルトリターシャリプチルアン モニウムクロリド 0.03 g を加え、800 rpm K て提拌下にイソフタル酸クロリド招散を一度に 加え、 次いで 2.2 - ピス (4 - ヒドロギシフェ ニル)プロパンアルカリ水径液を加えよのCK

て3 0 分間提拌を続ける。その後水和と有換相を助置分離し、有換相を大量のエタノール中にあけポリマーを析出させる。 初られたポリマーは引き続き 部形水で2回、然エタノールで1回 洗剤し12 0 でで乾燥する。

このポリマーのフェノール:テトラクロルエタン(/: /) 混合放中 /.0 8/dL で 3 0 ℃で 例定した 76p/C は 0.6 9 dL/9 であつた。

このポリマーを 180 C で ブレスすると透明で強靭なプレス片が得られた。また 東洋箱機製 平行板プラストメーターを用い、テストピース に 20 岩の 荷瓜をかけ、 25 ℃/**で昇温し、急 微に変形を始める温度 (F D T [※]) を 測定したところ 20/ C であつた。

そのIRスペクトルは 3060,3015.1600,1590,1500 cm⁻¹ 化ペンゼン核の吸収、1735 cm⁻¹ にイソフタル酸エステルのカルボニルの吸収、2950,1455,1380,1160 cm⁻¹ 化ピスフエノールAのメチル蓝の吸収があつた。また1320,1160,1150 cm⁻¹ にスルホン选の吸収

持開昭 60~ 53532 (6):

があつた(図-/)

さた得られたポリマーの元祭分析値は下記の 通りで、このモル比での計算値と一致している。

				C	π
et	34	ИÜ	(ø)	7/.3/	4.28
爽	901	砿	(£)	21.11	4.15
突 施 例	2				

2.2 - ビス(4 - ヒトロキシフェニル)プロパンとピス(4 - ヒトロキシフエニル)スルホンとの合計量を 0.0 3 mole としその使用量のモル比を変化させた以外契施例 / と同様の方法で行なつた。その結果を以下に示す。

2,2 - ビス (4 - ヒドロキンフエニル) ブロ パン/ビス (4 - ヒドロキンフエニル) スルホ ン= 0.0/2/0.0/3

7 sp/C (重合物)(dl/9) = 0.72 EDT[※] = 2/8.5 C

突 施 例 3 ~ / /

ペンジルトリプチルナンモニウムクロリドの 代りに下配の触媒を使用した以外は、災焔例 / と同級の方法で行なつた。その結果を表 - / に示す。

器 - /

		. 危	姓	78T/C 40/9
突旋 9	RJ 3	ューメチルs ーラウ モニウムクロリト	リルベンジルアン	0.80
•	4	トリフエニルメチル オダイド	ム フオスホニウ ケ イ	0.79
•	.	テトラプチルアンモ	ニウムブロミド	0.71
* .	6	ユーメチルs ーラウ: レンピストリメチル: リド	リルノ.3 ーキシリアンモニウムクロ	0.82
•	7	N -8 -ベンジルー / ロ[\$.4.0] ウデセン リド	1.8 ジアザビシク ソータイウムクロ 7	1.15
#	8	ステアリルインキノリ	ウムクロリド	0.85
#	9	ノーヒドロキシエチル ステアリルイミダゾニ	/- / メチルュー ウムクロリド	0.75
•	10	ジヒドロキシエチルラ アンモニウムハイドロ	ウリルペンジル オキシド	0.78
, ,	//	N ーラウリルピリジニ	ウムクロリド	0.8/

比较例/ および 2

ベンジルトリプチルアンモニウムクロリトの 代りに下記の触媒を使用して実施例 / と同様の 方法で行なつた。その結果を表-2に示す。

表 - 2.

	触	媒	7np/0(d0/9)
比較例 /	ベンジルトリメチュ ロリド	 レアンモニウム	9 0.25
"	テトラエチルアンモ	ニーウムクロリ	F 0.23

契施例/2、/3

触媒としてユーメチル 5 ーラウリルベンジルアンモニウムクロリド 0.03 9 を用い、ユ.1 ービス(4 ーヒドロキシフエニル)プロバン(Bis A)と、ビス(4 ーヒドロキシフエニル)スルボンとの合計量を 0.030 mole としその使用量のモル比を変化させた以外 契施例 / と间様の方法で行なつた。その結果を表ー3 に示す。

接 - 3 B1s A ビス(4-ヒドロギンフェール)スルホン (モル比)... 7sp/C(d2/9) 9施例 / 2 0.009 / 0.01 / 0.73 1 / 3 0.024 / 0.006 0.92

図面の前単な説明

図-/は突旋例/で得られたポリマーの赤外 顔吸収スペクトルを示す。

特許出題人 三変化成工薬株式会社 代 理 人 弁理士 長谷川 一 ほか/名



